

PUBLICATIONS DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

COLLECTION DES THÈSES DE LA FACULTÉ DES SCIENCES

PHYSIQUE

PREMIÈRE THÈSE

**Contribution à l'étude par voie diélectrique
de la structure de bromures métalliques
en solution dans l'éther diéthylique et de leur solvation**

DEUXIÈME THÈSE

**Interactions de deux chromophores identiques
à l'intérieur d'une même molécule**

**Présentées à la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy
pour obtenir le grade de Docteur ès-Sciences Physiques**

par Pierre BONNET

**Assistant à la Faculté des Sciences
soutenues le
devant la Commission d'Examen**

JURY :

M. J. BARRIOL, Président

M. J. AUBRY

Examineurs

M. J. NEEL

1967



Digitized by the Internet Archive
in 2026

PUBLICATIONS DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

COLLECTION DES THÈSES DE LA FACULTÉ DES SCIENCES

PHYSIQUE

PREMIÈRE THÈSE

**Contribution à l'étude par voie diélectrique
de la structure de bromures métalliques
en solution dans l'éther diéthylique et de leur solvation**

DEUXIÈME THÈSE

**Interactions de deux chromophores identiques
à l'intérieur d'une même molécule**

Présentées à la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy
pour obtenir le grade de Docteur ès-Sciences Physiques

par **Pierre BONNET**

Assistant à la Faculté des Sciences

soutenues le

devant la Commission d'Examen

JURY :

M. J. BARRIOL, Président

M. J. AUBRY

Examineurs

M. J. NEEL

1967

Doyen : M. AUBRY

Assesseur : M. GAY

Doyens honoraires : MM. CORNUBERT - DELSARTE - ROUBAULT.

Professeurs honoraires : MM. RAYBAUD - LAFFITTE - LERAY - JULY - LAPORTE - EICHHORN - GODEMENT - DUBREUIL - L. SCHWARTZ - DIEUDONNE - DE MALLEMANN - LONGCHAMBON - LETORT - DODE - GAUTHIER - GOUDET - OLMER - CORNUBERT - CHAPELLE - GUERIN - WAHL.

Maîtres de conférences honoraires : MM. LIENHART - PIERRET.

Professeurs

MM. DELSARTE	Analyse supérieure	* MALAPRADE	Chimie
ROUBAULT	Géologie	MANGENOT	Botanique
CAPELLE	Méca. Rationnelle	GAYET	Physiologie
VEILLET	Biologie animale	BONVALET	Méca. appliquée
BARRIOL	Chimie théorique	HADNI	Physique
BIZETTE	Physique	* BASTICK	Chimie
GUILLIEN	Electronique	DUCHAUFOR	Pédologie
GILBERT	Chimie physique	GARNIER	Agronomie
LEGRAS	Méca. Rationnelle	NEEL	Chimie org.indus.
BOLFA	Minér. & crist.	BERNARD	Géologie appliquée
NICLAUSE	Chimie	* CHAMPIER	Physique
FAIVRE	Phys. appliquée	* GAY	Chimie biologique
AUBRY	Chimie minérale	STEPHAN	Zoologie
COPPENS	Radiogéologie	* CONDE	Zoologie
DUVAL	Chimie	* WERNER	Botanique
FRUHLING	Physique	EYMARD	Calcul dif. & int.
HILLY	Géologie	LEVISALLES	Chimie organique
LE GOFF	Génie chimique	Mme HERVE	M.M.P.
SUHNER	Phys. expériment.	* GOSSE	Méca. physique
CHAPON	Chimie biologique	FELDEN	Physique
HEROLD	Chimie minér. indus.	* DAVOINE	Physique (E.N.S.M.I.M.)
SCHWARTZ B.	Exploitation minière	N...	Chimie biologique

* Professeur titulaire à titre personnel.

Maîtres de Conférences

Mme BASTICK	Chimie M.P.C. (Epinal)	MARTIN	Chimie M.P.C.
MM. GUDEFIN	Physique	PAULMIER	Méca. expérimentale
ROCCI	Géologie	PROTAS	Minéralogie
VUILLAUME	Psychophysio.	COURTILLOT	Mécanique des Fluides
FRENTZ	Biol. animale	JOZEFOWICZ	Physico-chimie
HORN	Phys. propédeutique	JURAIN	Géologie (S.P.C.N.)
LAFON	Phys. (I.S.I.N.)	RIVAIL	Chimie appli. (C.U.C.E.S.)
MARI	Chimie (I.S.I.N.)	VILLERMAUX	Génie chimique
AUROUZE	Géologie	METCHE	Biochimie appli. (Brass.)
DEVIOT	Physi. du solide	N...	Proba. & statistiques
FLECHON	Physique M.P.C.	N...	Mécanique (I.S.I.N.)
Mle HUET *	Math. (S.P.C.N.)	N...	Mathématiques
MM VIGNES	Métallurgie	N...	Mathématiques M.P.C.
BALESDENT	Thermodynam. chim.	N...	Mathématiques S.P.C.N.
BLAZY	Minéral. appl. (E.N.S.G.)	N...	Mathématiques appliquées
JANOT	Phys. M.P.C. (Epinal)	N...	Méca. des fluides (I.S.I.N.)
JACQUIN	Pédol. & chim. agricole	N...	Physiologie animale
MAINARD	Physique M.G.P.	N...	Mathématiques M.P.
CACHAN	Ento. appl. (E.N.S.A.)		

* en disponibilité

Secrétaire principal : C. CARON

A mon épouse

A mes enfants

A mes parents

A Monsieur le Professeur BARRIOL
Hommage respectueux

A V A N T - P R O P O S

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Théorique de la Faculté des Sciences de Nancy (Equipe de Recherche associée au C.N.R.S., n° 22), sous la direction de Monsieur le Professeur BARRIOL.

Il a bien voulu nous accueillir dans son laboratoire avec infiniment de bienveillance, à un moment déterminant pour notre avenir lorsque, à la suite de la disparition du Professeur DONZELOT, nous avons dû quitter le Laboratoire du Museum.

L'intérêt qu'il a porté à ces recherches, son exemple quotidien et son enseignement ont été pour nous l'occasion d'un enrichissement inestimable. Aussi nous est-il particulièrement agréable d'exprimer à notre Maître et notre profonde gratitude et notre respectueux attachement.

Nous sommes heureux d'exprimer toute notre reconnaissance à Monsieur le Professeur AUBRY, Doyen de la Faculté des Sciences de Nancy, et à Monsieur le Professeur NEEL, pour l'intérêt qu'ils ont bien voulu porter à ce travail.

Que Monsieur le Professeur BASTICK, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques, trouve ici l'expression de notre reconnaissance pour la bienveillance qu'il a su nous manifester.

Nous remercions CHABANEL pour son agréable collaboration et ses conseils toujours efficaces.

Pierre BOYER a été pour nous un ami et un conseiller sûr. Il n'a jamais ménagé son temps et son travail pour nous aider à résoudre les questions matérielles ; qu'il en soit ici vivement remercié.

Nos remerciements vont à tous nos camarades du laboratoire, en particulier à J.L. RIVAIL qui nous a aussi aidé dans les questions matérielles et à A. WEISBECKER avec qui nous avons eu des discussions intéressantes.

Nous remercions Madame MAJERCSIK pour son aimable collaboration ainsi que Mademoiselle ANGLY. Messieurs LECLERC, Cl. DEFFAUX et J.P. SARTEAUX ont toujours mis leur habileté et leur compétence au service du Laboratoire, nous les en remercions.

I N T R O D U C T I O N

La thèse de MONNIER, effectuée sous la direction de Monsieur le Doyen AUBRY, concernait les réactions des sels minéraux en solution dans l'éther diéthylique. L'un des résultats importants de ce travail était l'obtention de complexes bromés des métaux de transition.

Ultérieurement dans sa thèse, CHABANEL a, en particulier, mis en évidence par spectrophotométrie d'absorption de nouveaux complexes bromés. La structure de ces complexes restait cependant incomplètement connue.

Le travail qui nous a été proposé par Monsieur le Professeur BARRIOL était l'étude du moment dipolaire des sels et des complexes en solution dans l'éther. Il est en effet bien connu que les moments dipolaires donnent des informations importantes en ce qui concerne les structures.

Le comportement diélectrique particulier des solutions a été interprété comme conséquence de la solvation.

La détermination des moments dipolaires des complexes bromés nous a permis de proposer des structures possibles pour chacun de ces complexes.

Chapitre I

ETUDE DES MASSES VOLUMIQUES DE SOLUTIONS SALINES DANS L'ETHER

1. RESULTATS EXPERIMENTAUX.

Ces déterminations ont été effectuées à différentes températures grâce au picnomètre à capillaires. Les résultats relatifs aux solutions de bromure de lithium et aux solutions de bromure de zinc sont rassemblés dans les tableaux ci-dessous :

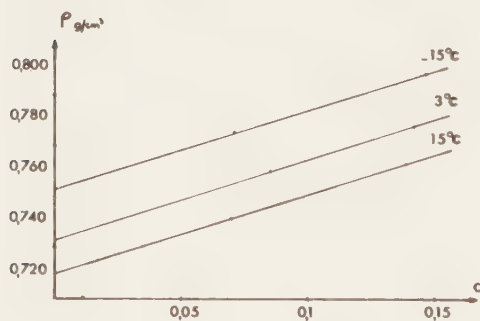
15°C C mole/l : ρ g/cm ³ (LiBr) ₄ :	3°C C mole/l : ρ g/cm ³ (LiBr) ₄ :	-15°C C mole/l : ρ g/cm ³ (LiBr) ₄ :
:	:	:
0 : 0,7194	0 : 0,7329	0 : 0,7528
:	:	:
0,0175 : 0,7250	0,085 : 0,7600	0,071 : 0,7752
:	:	:
0,0350 : 0,7305	0,142 : 0,7775	0,147 : 0,7983
:	:	:
0,070 : 0,7414	:	:
:	:	:
0,139 : 0,7628	:	:
:	:	:

Masses volumiques de solutions de LiBr dans l'ether

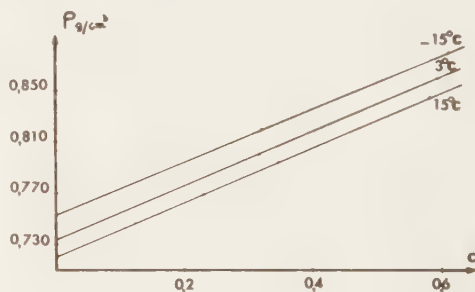
15°C C mole/l : ρ g/cm ³ ZnBr ₂ :	3°C C mole/l : ρ g/cm ³ ZnBr ₂ :	-15°C C mole/l : ρ g/cm ³ ZnBr ₂ :
:	:	:
0 : 0,719 ₃	0 : 0,732 ₇	0 : 0,752 ₆
:	:	:
0,125 : 0,746 ₃	0,319 : 0,800 ₅	0,323 : 0,819 ₆
:	:	:
0,231 : 0,769 ₂	0,597 : 0,859 ₁	0,614 : 0,880 ₀
:	:	:
0,348 : 0,794 ₂	:	:
:	:	:
0,585 : 0,844 ₁	:	:
:	:	:

Masses volumiques de solutions de ZnBr₂ dans l'éther

La masse volumique des solutions de bromure de lithium et de bromure de zinc dans l'éther est parfaitement proportionnelle à la concentration de ces solutions (figure I,1)



Solutions de LiBr



Solutions de ZnBr₂

Figure I,1

2. EXPLOITATION DE CES RESULTATS.

a. Cas des solutions de bromure de lithium.

Le bromure de lithium en solution dans l'éther diéthylique forme des édifices tétramères (1)(2)(3). Ils sont solvatés par trois ou quatre molécules d'éther suivant la température (4)(5). Ces différentes espèces solvatées sont en équilibre entre elles. Une solution éthérée de bromure de lithium, de volume V et de masse M, contient n_2 moles d'éther libre, de volume molaire v_2 , λn_A moles $(\text{LiBr})_4$ 3 éther, de volume molaire v_A et $(1-\lambda)n_A$ moles $(\text{LiBr})_4$ 4 éther, de volume molaire v'_A .

Le nombre de moles d'éther libre est alors $n_2 - n_A(4-\lambda)$. Les deux relations suivantes :

$$V = [n_2 - n_A(4 - \lambda)]v_2 + n_A [\lambda v_A + (1 - \lambda)v'_A] \quad (\text{I},1)$$

et

$$M = n_2 M_2 + n_A M_A \quad (\text{I},2)$$

permettent d'accéder ainsi à la masse volumique ρ de la solution :

$$\rho = \frac{M}{V} = \frac{n_2 M_2}{V} + C_A M_A$$

en introduisant la concentration molaire C_A en $(\text{LiBr})_4$. L'élimination de n_2 entre les relations (I,1) et (I,2) donne :

$$H = \frac{-\rho + \rho_2 + C_A M_A}{C_A \rho_2} = \lambda [v_A + v_2 - v'_A] + v'_A - 4 v_2$$

- A 25°C, $\lambda = 1$ puisque tous les édifices se trouvent sous forme triéthérée (voir page 18) et l'expérience donne :
 $H = 4,45 \cdot 10^{-2}$ litre.mole⁻¹

$v_A = H + 3 v_2 = 0,359$ litre.mole⁻¹ si l'on prend le volume molaire de l'éther égal à 0,105 litre.

A -40°C , toutes les molécules sont tétraéthérées, donc $\lambda = 0$ (voir page 18). Cette observation permet d'écrire :

$$H = v'_A - 4 v_2 = 0,420 \text{ litre.mole}^{-1}$$
 si l'on prend le volume molaire de l'éther, à cette température, égal à 0,095 litre.

Nous discutons un peu plus loin les résultats ainsi obtenus.

b. Cas des solutions de bromure de zinc.

Un calcul identique à celui que nous venons de faire, appliqué aux solutions éthérées de ZnBr_2 , permet d'arriver à la relation suivante :

$$H = \lambda [v_2 + v_B - v'_B] + v'_B - 2 v_2$$

Dans cette relation, v_2 est le volume molaire de l'éther pur, v_B et v'_B le volume molaire respectif de ZnBr_2 1 éther et ZnBr_2 2 éther.

- A 25°C , les édifices sont sous forme ZnBr_2 1 éther (voir page 24), de ce fait $\lambda = 1$ et $H = v_B - v_2$

L'expérience donne : $H = 11,5.10^{-3} \text{ litre.mole}^{-1}$

, on en déduit $v_B = 0,116 \text{ litre.mole}^{-1}$

- A -15°C , $\lambda = 0$ puisque les édifices sont sous forme diéthérée.

On obtient :

$$v'_B = H + 2v_2 = 0,220 \text{ litre.mole}^{-1}$$

3. VOLUMES MOLAIRES OBTENUS.

La connaissance des volumes molaires des différentes espèces permet de déterminer le volume molaire de l'éther lié et de le comparer au volume molaire de l'éther libre. On calcule les contributions de LiBr et ZnBr_2 au volume des édifices solvatés à partir des sels pris à l'état solide.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

	Volume molaire de l'espèce	:	Volume molaire de l'éther lié
(LiBr) ₄ 3 éther	0,359 litre.mole ⁻¹	:	0,080 litre.mole ⁻¹
(LiBr) ₄ 4 éther	0,420 " "	:	0,086 " "
		:	
ZnBr ₂ 1 éther	0,116 " "	:	0,062 " "
ZnBr ₂ 2 éther	0,220 " "	:	0,083 " "
		:	

On constate que le volume molaire de l'éther fixé est voisin de 0,083 litre dans le cas d'édifices polyéthérés. Ce volume molaire n'est que de 0,062 litre lorsqu'un seul éther est fixé sur la molécule.

Ces résultats peuvent être comparés au volume molaire de l'éther libre à 15°C, soit 0,103 litre et au volume molaire de l'éther solide à - 195°C, soit 0,075 litre (6).

Chapitre II

P R I N C I P E D E L' E T U D E D I E L E C T R I Q U E

1. RELATION DE BASE.

La formule d'ONSAGER, appliquée à un mélange de corps polaires, s'écrit :

$$\frac{(\epsilon - 1)(2\epsilon + 1)}{3\epsilon} = \frac{1}{\epsilon_0} \sum_i N_i \left[\frac{\alpha_i}{1 - g_i \alpha_i} + \frac{\mu_i^2}{3kT(1 - g_i \alpha_i)^2} \right] \quad (\text{II}, 1)$$

avec :

N_i , nombre de molécules de constituant i par unité de volume

α_i , polarisabilité de cette molécule

g_i , le facteur du champ de réaction correspondant à cette espèce moléculaire

$$\text{et } g_i \alpha_i = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2(\epsilon - 1)}{(2\epsilon + 1)a_i^3} \alpha_i$$

Le choix du rayon a_i de la cavité proposée par ONSAGER entraîne des $g_i \alpha_i$ différents d'un constituant à l'autre.

BARRIOL et WEISBECKER (7) ont montré en fait que le terme $g_i \alpha_i$ était le même pour les divers constituants du mélange. Cette observation permet alors de généraliser la relation d'ONSAGER dans le cas d'un mélange idéal de constituants polaires ou non polaires, soit :

$$P = \frac{(\epsilon - n^2)(2\epsilon + n^2)}{\epsilon(n^2 + 2)^2} = \frac{4\pi}{9kT} \sum_i N_i \mu_i^2 \quad (\text{II}, 2)$$

où la somme figurant dans le terme de droite est étendue à tous les constituants du mélange.

Cette formule permet d'interpréter le comportement diélectrique de nombreux mélanges et a déjà été utilisée au laboratoire dans plusieurs travaux (8)(9)(10).

2. UTILISATION DE LA RELATION (II,2) DANS LE CAS DE SOLUTIONS DILUEES.

Considérons le cas d'un soluté polaire, de moment μ_1 , dans un solvant polaire de moment μ_2 . Si l'indice 1 désigne le soluté et l'indice 2 le solvant, la relation (II,2), appliquée d'une part à la solution, d'autre part au solvant pur, s'écrit :

$$P = \frac{4\pi}{9kT} [N_2\mu_2^2 + N_1\mu_1^2] \text{ et } P_0 = \frac{4\pi}{9kT} N_2^0\mu_2^2$$

La variation relative de polarisation devient alors :

$$\frac{P - P_0}{P_0 C_1} = F = \frac{(N_2 - N_2^0)\mu_2^2 + N_1\mu_1^2}{C_1 N_2^0 \mu_2^2}$$

Dans le cas où l'on peut écrire l'additivité des volumes partiels, soit : $N_2 = N_2^0 (1 - V_1 C_1)$, la relation précédente s'écrit :

$$F = -V_1 + \frac{\mu_1^2}{C_2^0 \mu_2^2} \quad (\text{II},3)$$

en introduisant C_2^0 la concentration de l'éther pur.

Si le soluté n'est pas polaire, on obtient alors :

$$F = -V_1 \quad (\text{II},4)$$

Dans le terme de gauche se trouvent les grandeurs expérimentales et dans le terme de droite les grandeurs moléculaires que l'on cherche, en particulier μ_1 , le moment dipolaire

du soluté.

Le calcul de cette grandeur expérimentale $\frac{P - P_0}{P_0 C_1}$ demande des calculs assez longs. Or, dans nos expériences, la concentration du soluté est toujours faible et le terme $P - P_0$ est alors très petit. Pour cette raison, nous avons préféré mettre cette expression sous la forme :

$$F = A\left(\frac{\Delta\epsilon}{\Delta C_1}\right) + B\left(\frac{\Delta n^2}{\Delta C_1}\right)$$

que l'on obtient en différenciant la formule d'ONsager.

Dans cette relation :

$$A = \left[\frac{1}{\epsilon - n^2} + \frac{2}{2\epsilon + n^2} - \frac{1}{\epsilon} \right] \text{ et } B = \left[\frac{1}{2\epsilon + n^2} - \frac{1}{\epsilon - n^2} - \frac{2}{n^2 + 2} \right]$$

sont des grandeurs qui ne dépendent que du solvant, $\frac{\Delta\epsilon}{\Delta C_1}$ et $\frac{\Delta n^2}{\Delta C_1}$ sont respectivement les incréments diélectrique et d'indice de cette solution.

Dans ce cas, la relation (II,3) devient :

$$F = A\left(\frac{\Delta\epsilon}{\Delta C_1}\right) + B\left(\frac{\Delta n^2}{\Delta C_1}\right) = -V_1 + \frac{\mu_1^2}{C_1^0 \mu_2^2} \quad (\text{II},5)$$

3. CONDUITE D'UNE MESURE.

La constante diélectrique et l'indice sont mesurés pour des solutions de différentes concentrations. Les résultats des mesures effectuées à 20°C sur des solutions de LiBr sont rassemblés sur la figure II,1 et font apparaître les incréments diélectrique et d'indice $\frac{\Delta\epsilon}{\Delta C_1}$ et $\frac{\Delta n^2}{\Delta C_1}$.

Toutes les mesures d'indice sont faites à 20°C. Pour obtenir l'incrément diélectrique à d'autres températures, nous utilisons la formule de LORENTZ $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} \sum_i N_i \alpha_i$ (11) qui relie l'indice d'une solution au nombre de molécules d'espèce i contenues dans 1 cm³ de cette solution. Dans le cas de solutés polaires, le terme de la

forme B $\frac{\Delta n^2}{\Delta C_1}$ contribue, pour une faible part, à la valeur de F et ne justifie pas des mesures extrêmement précises.

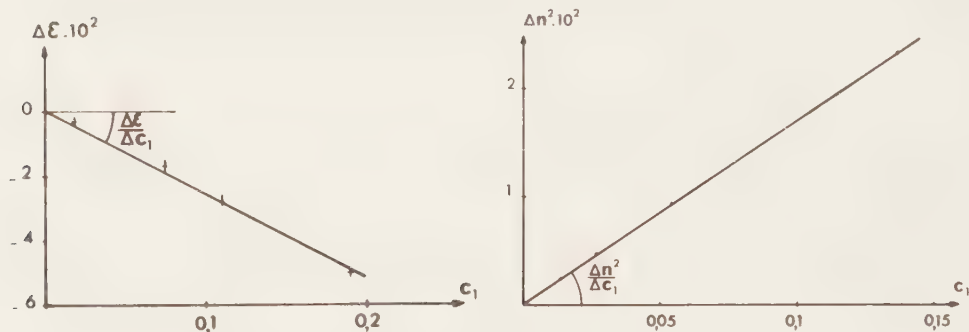


Figure II,1

4. VERIFICATION EXPERIMENTALE DE LA RELATION (II,5)

Il nous a paru nécessaire de vérifier la relation (II,5) dans des conditions aussi voisines que possible de celles utilisées dans l'étude des solutions de sels minéraux dans l'éther.

La solution de tétrachlorure de carbone dans l'éther a été choisie car elle est vraisemblablement très proche de l'idéalité (7).

L'étude expérimentale en fonction de la température, figure II,2, montre que la quantité F définie par la relation (II,5) est sensiblement constante et très voisine de $-V_1$ calculé à partir de CCl_4 , à l'état de liquide pur.

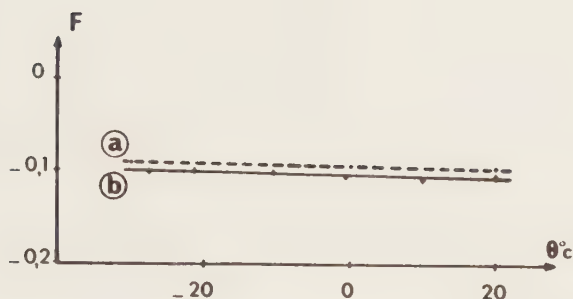


Figure II,2

- a) Courbe théorique de CCl_4 dans l'éther
b) Résultats expérimentaux

Le tableau suivant rassemble les résultats obtenus :

$\theta^\circ\text{C}$	$\frac{\Delta\epsilon}{\Delta C_1}$	$A \frac{\Delta\epsilon}{\Delta C_1}$	$B \frac{\Delta n^2}{\Delta C_1}$	F
20	-0,218	-0,078	-0,028	-0,106
10	-0,248	-0,082	-0,027	-0,109
- 0,4	-0,266	-0,081	-0,026	-0,107
-10,5	-0,275	-0,077	-0,025	-0,102
-21,4	-0,292	-0,076	-0,024	-0,100
-27,5	-0,312	-0,078	-0,024	-0,102

Ces différentes valeurs de F seront comparées au volume molaire de CCl_4 , soit 0,096 litre à 20°C (12), 0,094 à 0°C et 0,091 à -30°C .

Chapitre III

E T U D E D E P H E N O M E N E S D E S O L V A T A T I O N

1. ETUDE DE SOLUTIONS DE BROMURE DE LITHIUM DANS L'ETHER.

a. Résultats expérimentaux.

La relation (II,5) d'ONSAGER, BARRIOL, relative à l'étude diélectrique des mélanges, vérifiée dans le cas de solutions de CCl_4 dans l'éther, est utilisée pour cette étude.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau suivant.

C_1 représente la concentration en $(\text{LiBr})_4$

$\theta^\circ\text{C}$	$\frac{\Delta\epsilon}{\Delta C_1}$	$\frac{\Delta n^2}{\Delta C_1} \cdot 10^2$	F litre.mole ⁻¹
25	-0,220	17,34	-0,227
20	-0,232	17,25	-0,224
14,7	-0,292	17,20	-0,237
10,1	-0,346	17,15	-0,249
5	-0,440	17,10	-0,272
0	-0,512	17,00	-0,286
-10	-0,772	16,90	-0,345
-19,7	-1,000	16,80	-0,385
-28,5	-1,224	16,66	-0,422
-35	-1,360	16,60	-0,440
-39	-1,532	16,50	-0,470

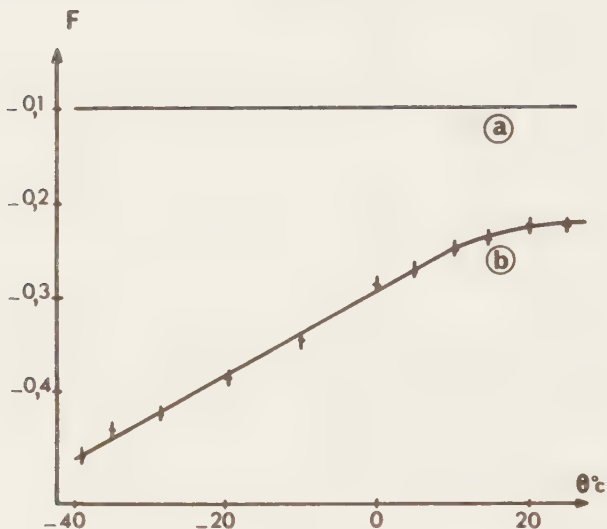


Figure III,1

Variation de F en fonction de la température

- a) courbe théorique relative à $(\text{LiBr})_4$ dans l'éther
- b) courbe expérimentale

b. Interprétation de ces résultats.

La valeur négative de F est très surprenante. En fait, l'application de la relation (II,5) donnerait $\mu_1^2 = -2D^2$. Ce résultat, obtenu dans l'hypothèse d'un soluté monomère, est évidemment inacceptable. CHABANEL a montré alors, par des mesures de masses moléculaires, que le bromure de lithium en solution dans l'éther forme des édifices tétramères $(\text{LiBr})_4$, (1). Dans ces conditions, la relation (II,5) donne toujours μ_1^2 négatif.

Ceci se traduit, sur la figure III,1, par un gros écart entre la courbe expérimentale (b) et la courbe théorique (a). Cette courbe théorique est obtenue en considérant que l'édifice $(\text{LiBr})_4$ n'est pas polaire et que son volume

molaire est égal à quatre fois le volume molaire de LiBr.

Nous avons alors introduit l'hypothèse d'une solvation. Une molécule d'éther polaire contribue à la polarisation si elle est libre. Par contre, si elle se fige sur l'édifice $(\text{LiBr})_4$, elle disparaît pratiquement de la polarisation et tend ainsi à la diminuer (13)(14).

c. Etude de la solvation.

Nous avons tout d'abord fait l'hypothèse de l'existence d'un seul type d'édifices solvatés comportant r molécules d'éther par édifice $(\text{LiBr})_4$ et de moment μ_A . L'application de la relation (II,2) conduit alors, pour la solution et le solvant pur, à :

$$P = \frac{4\pi}{9kT} [N_A \mu_A^2 + (N_2 - r N_A) \mu_2^2] \text{ et } P_0 = \frac{4\pi}{9kT} N_2^0 \mu_2^2$$

si v_2' est le volume molaire de l'éther fixé et v_2 le volume molaire de l'éther libre, le bilan de matière s'écrit alors

$$(N_2 - N_2^0)v_2 = r N_A v_2 - N_A v_A - r N_A v_2'$$

En introduisant les concentrations molaires C_A et C_2^0 de $(\text{LiBr})_4$ et de l'éther pur, et le volume molaire v_A de $(\text{LiBr})_4$, on obtient :

$$F = \frac{P - P_0}{P_0 C_A} = -v_A - r v_2' + \frac{\mu_A^2}{C_2^0 \mu_2^2} \quad (\text{III},1)$$

La quantité F devrait être pratiquement indépendante de la température. La courbe expérimentale (b) de la figure III,1 montre qu'il est loin d'en être ainsi sauf dans la partie correspondant aux températures les plus élevées où l'on observe un palier. On est donc fondé à penser que ce palier doit correspondre à un état défini de solvation de $(\text{LiBr})_4$.

Pour identifier cet état de solvatation, nous avons calculé la valeur de F correspondant aux différentes valeurs possibles de r , de 0 à 4, ce qui nécessite l'estimation de v_A et de μ_A . Les données sur le cristal pur de bromure de lithium conduisent à $v_A = 0,100$ litre.mole⁻¹.

Le moment μ_A des édifices solvatés est dû à la contribution des molécules d'éther que l'on peut considérer comme fixées sur les ions Li^+ situés au voisinage des centres des faces du tétraèdre.

Le calcul de F est alors possible à partir du moment de $1,64_D = \mu_0$ calculé pour un atome d'oxygène soumis au champ de l'ion Li^+ .

Nous obtenons ainsi les différentes valeurs de F suivant les valeurs de r , en appliquant la relation III,1.

r	:	μ_A	:	F litre.mole ⁻¹
0	:	0	:	-0,100
1	:	μ_0	:	-0,047
2	:	$\frac{2}{\sqrt{3}} \mu_0$	:	-0,085
3	:	μ_0	:	-0,213
4	:	0	:	-0,432

La valeur expérimentale $F = -0,225$ nous conduit à penser qu'il s'agit de l'espèce triéthérée.

A basses températures, nous devrions atteindre l'espèce entièrement solvatée $r = 4$. Il n'a pas été possible de descendre assez bas pour observer un palier.

L'estimation de μ_0 par le calcul présente l'intérêt de permettre l'identification du degré de solvatation. Dans la suite des calculs, nous pensons préférable de la remplacer par la valeur que l'on doit prendre pour retrouver exactement la position expérimentale du palier de la figure III,1. Cette

valeur est de 1,57 D.

d. Equilibre de solvatation de $(\text{LiBr})_4$ entre -35°C et 25°C .

Les résultats obtenus conduisent à interpréter la variation de F en fonction de la température comme correspondant à l'équilibre entre les deux formes solvatées $r = 3$ et $r = 4$.

Désignons par $N_A\lambda$ et $N_A(1 - \lambda)$ le nombre d'édifices $(\text{LiBr})_4$ respectivement tri et tétraéthérés, de moment dipolaire μ_A et μ'_A et de volume molaire v_A et v'_A .

Si v_2 est le volume molaire de l'éther libre et $C_2^0 = \frac{1}{v_2}$ la concentration molaire de l'éther pur, l'application de la relation (II,2) au solvant pur et à la solution, donne :

$$P_0 = \frac{4\pi}{9kT} N_2^0 \mu_2^2$$

et

$$P = \frac{4\pi}{9kT} \{ N_A \lambda \mu_A^2 + [N_2 - 3N_A\lambda - 4(1 - \lambda) N_A] \mu_2^2 \}$$

On a considéré que $\mu'_A = 0$ pour des raisons de symétrie. En tenant compte de la relation liant N_2^0 , le nombre de molécules de solvant dans 1 cm^3 de solvant pur, à N_2 , le nombre de molécules de solvant dans 1 cm^3 de solution, soit :

$$(N_2^0 - N_2)v_2 = N_A(\lambda - 4)v_2 + N_A\lambda v_A + N_A(1 - \lambda)v'_A$$

la variation relative de polarisation s'écrit alors :

$$F = - \frac{v'_A}{v_A} + \lambda \left[\frac{v'_A}{v_A} - \frac{v_A}{v_A} + \frac{\mu_A^2}{C_2^0 \mu_2^2} \right]$$

Cette relation permet de retrouver pour $\lambda = 1$, le moment dipolaire μ_A^2 de l'espèce $(\text{LiBr})_4$ 3 éther déjà calculé auparavant.

Il est donc possible de déterminer, pour chaque température, la proportion relative des deux édifices solvatés, en utilisant la valeur de μ_A déterminée ci-avant et les valeurs v_A et v'_A trouvées au Chapitre I. Nous avons calculé dans chaque cas la constante d'équilibre de la réaction.



que nous prenons égale à $K = \frac{\lambda}{1-\lambda}$ en considérant l'activité de l'éther libre comme constante.

L'étude de $\log K$ en fonction de $\frac{1}{T}$, montre que la variation est parfaitement linéaire (figure III,2) et permet d'accéder à une enthalpie de solvation $\Delta H = -12$ kcal/mole rapportée à la fixation de la 4ème molécule d'éther sur l'édifice $(\text{LiBr})_4$.

Les résultats de cette étude sont rassemblés dans le tableau suivant :

$\theta^\circ\text{C}$	λ	$K = \frac{\lambda}{1-\lambda}$	$\log K$	$\frac{1}{T} \cdot 10^3$
14,7	0,95	19	1,278	3,48
10,1	0,89	8,50	0,93	3,53
5	0,80	4,00	0,602	3,60
0	0,70	2,33	0,368	3,66
-5	0,59	1,47	0,167	3,73
-10	0,49	0,98	-0,009	3,80
-15	0,39	0,64	-0,191	3,88
-19,7	0,29	0,41	-0,383	3,95
-24	0,20	0,25	-0,594	4,02
-28,5	0,10	0,12	-0,922	4,09

Il est intéressant de calculer la valeur de F que nous aurions dû trouver pour le palier inférieur s'il avait été possible de descendre plus bas en température. Pour cela nous écrivons que $\lambda = 0$, c'est-à-dire que toutes les molécules sont sous forme $(\text{LiBr})_4$ 4 éther. On obtient $F = -v'_A = -0,420$ litre.mole⁻¹

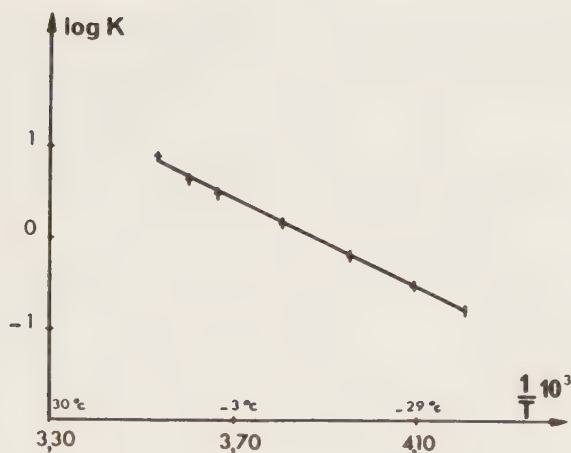


Figure III, 2

Or la valeur observée à -39°C est $-0,460 \text{ litre.mole}^{-1}$. Il semblerait donc que le palier ne se produise pas. Il faut cependant faire remarquer que les expériences sont rendues très délicates à des températures de -40°C et la précision en est donc diminuée.

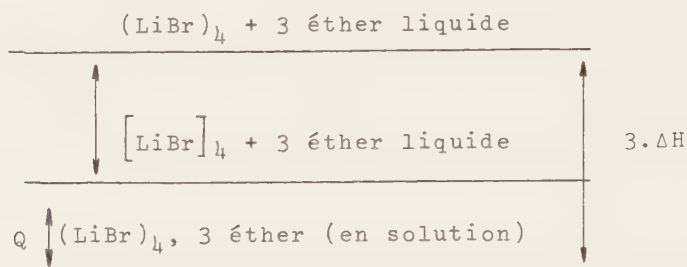
La question se pose cependant de savoir si, à des températures aussi basses, n'apparaît pas un autre type de solvation non défini, correspondant à la fixation de molécules d'éther sur l'édifice quatre fois éthéré. Ceci empêcherait évidemment l'observation d'un palier et conduirait à surestimer la valeur de l'énergie de fixation des molécules d'éther, évaluée par la méthode qui vient d'être exposée.

e. Discussion des résultats.

L'enthalpie de fixation de la quatrième molécule d'éther va être discutée en édifiant le cycle de BORN-HABER.

Considérons les états $(\text{LiBr})_4 + 3 \text{ éther liquide}$ où $(\text{LiBr})_4$ représente la molécule isolée sans interaction avec les molécules d'éther liquide et $(\text{LiBr})_4 \cdot 3 \text{ éther}$, l'espèce

existant en solution quand les molécules d'éther sont venues se fixer sur les ions lithium de $(\text{LiBr})_4$.



Nous admettons que la différence d'énergie entre ces deux états doit être voisine de trois fois l'énergie de fixation d'une molécule d'éther sur l'édifice $(\text{LiBr})_4$, soit : 36 kcal/mole. Cette évaluation est évidemment faite par défaut.

Le cycle se boucle en passant par l'état solide $[\text{LiBr}]_4 + 3 \text{ éther liquide}$. Le passage de $(\text{LiBr})_4 + 3 \text{ éther}$ à $[\text{LiBr}]_4 + 3 \text{ éther}$ correspond à l'enthalpie de dissolution déterminée expérimentalement par CHABANEL, soit $Q = -12$ kcal/mole de $(\text{LiBr})_4$. Il est alors possible de déterminer l'énergie de formation de $(\text{LiBr})_4$ à partir des ions isolés en prenant -188 kcal/mole pour énergie de formation du cristal rapportée à une molécule de bromure de lithium.

L'énergie de formation de $\frac{1}{4} (\text{LiBr})_4$ déterminée par le cycle est alors de -182 kcal/mole. Le calcul théorique proposé par CHABANEL (2) conduit à -175 kcal/mole.

2. ETUDE DES SOLUTIONS DE ZnBr_2 DANS L'ETHER.

a. Résultats expérimentaux.

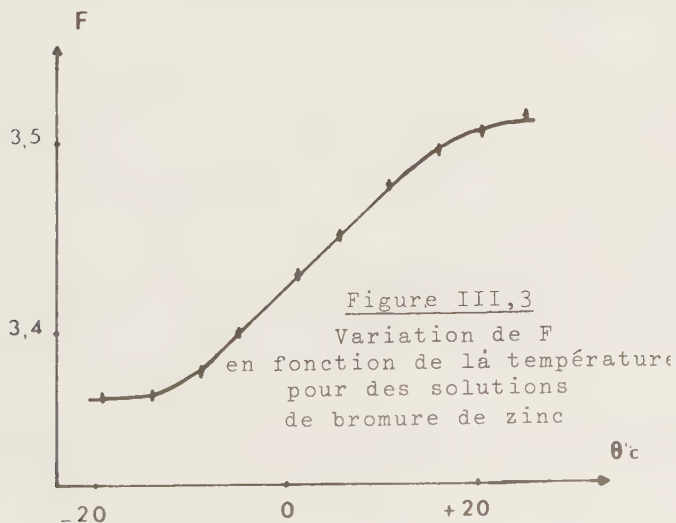
Comme dans le cas précédent, les grandeurs que l'on détermine par l'expérience, sont $\frac{\Delta \epsilon}{\Delta C_1}$ et $\frac{\Delta n^2}{\Delta C_1}$

Toutes les mesures sont faites à partir d'une même solution mère qui a été préparée en grande quantité. Ceci a l'avantage d'éliminer les erreurs de dosage d'une expérience à l'autre. Ces mesures ont été faites au moins deux fois

et c'est la valeur moyenne que nous avons retenue.

Les résultats expérimentaux sont rassemblés dans le tableau suivant. La figure III,3 montre nettement l'apparition de deux paliers.

$\theta^{\circ}\text{C}$	A $\frac{\Delta \epsilon}{\Delta C_1}$	B $\frac{\Delta n^2}{\Delta C_1}$	F litre.mole ⁻¹
25,4	3,608	-0,095	3,513
20,7	3,598	-0,0935	3,5045
16,1	3,587	-0,092	3,495
10,8	3,568	-0,0906	3,477
5,6	3,540	-0,089	3,451
1,2	3,517	-0,0876	3,430
- 5	3,486	-0,0858	3,400
- 9	3,464	-0,0845	3,3795
-14,1	3,45	-0,083	3,367
-19,3	3,448	-0,0816	3,3664



Le palier des basses températures que nous n'avons pu observer dans le cas des solutions de bromure de lithium apparaît ici très nettement et à des températures moins basses.

b. Interprétation des résultats.

Nous allons, comme dans l'étude du bromure de lithium, exploiter ces résultats en supposant que nous avons un équilibre entre deux formes étherées différentes dont les volumes molaires ont été déterminés au chapitre I.

Le choix du nombre de molécules d'éther de solvation est rendu plus délicat car on ignore le moment dipolaire des différents étherates du bromure de zinc.

Cependant, on sait que le zinc donne très souvent des associations dans lesquelles cet atome est tétracoordiné. De plus, une étude de ROWLEY et OLSON (15) d'une part et de RAYNAUD (16) d'autre part, sur les pressions de vapeurs de solution de bromure de zinc dans l'éther, a montré qu'à basse température, le solide en équilibre avec la solution est l'espèce $\text{ZnBr}_2 \cdot 2 \text{ éther}$. Une étude de solubilité du bromure de zinc dans l'éther, à différentes températures, a confirmé ce résultat (17).

ROWLEY propose que l'espèce moléculaire $\text{ZnBr}_2 \cdot 1 \text{ éther}$ existe à l'état solide entre $+5^\circ\text{C}$ et 17°C et se décompose au dessus pour donner le bromure de zinc non solvate.

Dans notre travail, le palier supérieur obtenu pour les températures de 25°C donne un moment dipolaire considérable qui n'est pas du tout en accord avec l'existence d'une espèce non solvatée. Elle aurait en effet un moment dipolaire nul puisque la molécule ZnBr_2 , étudiée à l'état gazeux par AKISHIM et V.P. SPIRIDONOV (18), est parfaitement linéaire.

Nous conserverons le point de vue de RAYNAUD qui a montré que la forme monoétherée restait stable jusqu'à 100°C . Ceci nous a permis de poser qu'à basse température, l'espèce moléculaire existante est l'espèce diétherée et qu'à plus haute température, on est en présence de l'espèce monoétherée.

Nous désignons par $N_B \lambda$ et $N_B(1 - \lambda)$ le nombre d'édifices ZnBr_2 respectivement mono et diétherés, de moment

dipolaire μ_B et μ'_B et de volume molaire v_B et v'_B . v_2 est le volume molaire de l'éther libre et $C_2^0 = \frac{1}{v_2}$ est la concentration de l'éther pur.

L'application de la relation II,2, au solvant pur et à la solution, nous donne :

$$P_0 = \frac{4\pi}{9kT} N_2^0 \mu_2^2$$

$$P = \frac{4\pi}{9kT} \{ N_B \lambda \mu_B^2 + N_B (1 - \lambda) \mu_B'^2 + [N_2 - (2N_B - N_B \lambda)] \mu_2^2 \}$$

En tenant compte du bilan de matière :

$$(N_2 - N_2^0) v_2 = N_B v_2 (2 - \lambda) - N_B \lambda v_B - N_B (1 - \lambda) v'_B$$

la variation relative de polarisation s'écrit alors

$$F = \frac{P - P_0}{P_0 C_1} = \frac{1}{C_2^0 \mu_2^2} \left\{ \mu_B'^2 - \mu_2^2 \frac{v'_B}{v_2} + \lambda [\mu_B^2 - \mu_B'^2 - (v_B - v'_B) \mu_2^2 C_2^0] \right\}$$

(III,2)

Cette relation va nous permettre de calculer le moment dipolaire μ_B de l'espèce $ZnBr_2$ l'éther qui existe seule sur le palier supérieur, à 25°C.

En faisant $\lambda = 1$, la relation précédente devient :

$$\mu_B^2 = \mu_2^2 C_2^0 (F + v_B) \quad \text{on arrive à : } \mu_B = 8,44 \text{ D}$$

En faisant maintenant $\lambda = 0$, on obtient :

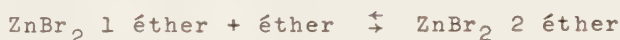
$$\mu_B'^2 = \mu_2^2 C_2^0 (F + v'_B) \quad \text{d'où : } \mu_B' = 8,92 \text{ D}$$

Connaissant les moments dipolaires μ_B et μ'_B , il est possible de calculer, pour chaque température, la grandeur λ en utili-

sant la relation :

$$\lambda = \frac{F + v_B' \frac{\mu_B'^2}{\mu_2^2} v_2}{v_B' - v_B + \frac{\mu_B^2 - \mu_B'^2}{\mu_2^2} v_2} \quad \text{obtenue à partir de la relation III,2}$$

Nous avons ensuite calculé, à chaque température, la constante d'équilibre : $K = \frac{\lambda}{1-\lambda}$ de la réaction



en considérant l'activité de l'éther libre comme constante.

L'étude de $\log K$ en fonction de $\frac{1}{T}$ (figure III,4) montre que la variation est parfaitement linéaire et permet d'accéder à une enthalpie de solvation $\Delta H = -8,5$ kcal/mole rapportée à la fixation de la seconde molécule d'éther sur l'édifice ZnBr_2 1 éther.

Ces résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

$\theta^\circ\text{C}$	λ	$K = \frac{\lambda}{1-\lambda}$	$\log K$	$\frac{1}{T} \cdot 10^3$
25,4	1			3,351
20,7	0,835	5,06	0,707	3,404
16,1	0,707	2,41	0,382	3,459
10,8	0,605	1,53	0,185	3,523
8	0,558	1,26	0,101	3,558
5,6	0,514	1,06	0,025	3,589
3	0,490	0,96	-0,018	3,623
1,2	0,475	0,905	-0,044	3,646
-2	0,409	0,692	-0,160	3,690
-5	0,375	0,600	-0,222	3,731
-9	0,329	0,49	-0,31	3,787
-14,1	0,223	0,287	-0,542	3,862

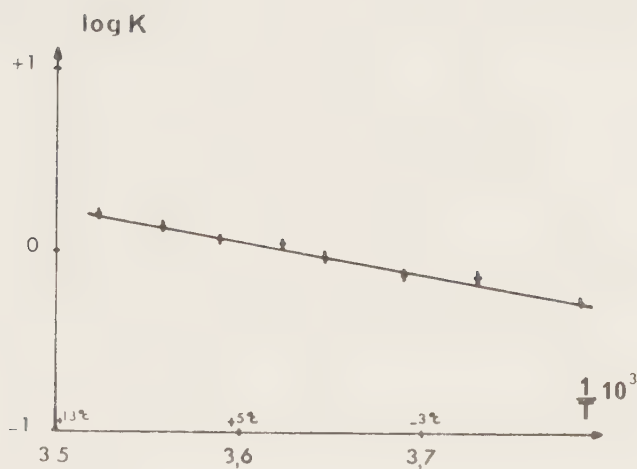


Figure III,4

Etude de $\log K$ en fonction de $\frac{1}{T}$
pour les solutions ZnBr_2

La valeur ainsi obtenue semble acceptable, le modèle de solvation étant tout à fait en accord avec les deux paliers observés (Figure III,3). Par contre, on doit remarquer que cette valeur est inférieure à celle déduite dans le cas de bromure de lithium et il y a là incontestablement une difficulté que les mesures actuelles ne permettent pas de résoudre. La valeur de -12 kcal/mole, obtenue dans ce dernier cas, correspond peut-être à un type de solvation différent où un nombre non défini de molécules d'éther ferait corps avec l'édifice. Ceci s'accorderait bien avec l'absence du palier attendu à basse température. Il est cependant impossible de donner actuellement une conclusion certaine, d'autant plus que les mesures de constante diélectrique, effectuées aux basses températures, sont très délicates.

c. Détermination de la structure de ces espèces moléculaires.

α. Structure de l'espèce moléculaire ZnBr_2 1 éther.

Dans ce calcul, la distance Zn-Br a été prise égale

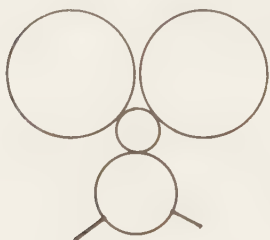
à 2,38 Å comme dans la molécule $\text{ZnBr}_2 \cdot 2(\text{NH}_3)$ à l'état solide (19). Si l'angle BrZnBr est l'angle du tétraèdre, la distance entre les deux bromes est égale à 3,90 Å. On retrouve donc la somme des rayons ioniques des deux bromes.

La distance ZnO est prise égale à 1,95 Å comme dans la molécule ZnO à l'état solide (21) ou comme dans la molécule de zinc oxyacétate où le zinc est coordonné à 4 oxygènes (20).

La polarisabilité de l'éther est supposée réduite à celle de l'atome d'oxygène. Elle est égale à $0,4 \text{ Å}^3$ (22).

Celle du brome est égale à $4,16 \text{ Å}^3$ (23)(24).

La répartition des charges Zn^{2+} et Br^- entraîne pour cet assemblage, un moment $\mu = 13,15 \text{ D}$. En introduisant les moments induits par le zinc sur les deux atomes de brome, le moment de l'espèce ZnBr_2 est alors $13,15 - \frac{4e}{r^2} \alpha \cos \theta$, soit 5 D.



A ce moment ainsi calculé nous devons ajouter le moment total de la molécule d'éther qui est la somme du moment permanent 1,15 D et du moment induit par le zinc. L'éther lié intervient avec une contribution de 2,27 D. Le moment calculé pour ZnBr_2 , l'éther est de 7,27 D ; la valeur expérimentale est 8,44 D.

Le fait que l'on retrouve l'ordre de grandeur du moment dipolaire est un argument en faveur d'une structure ionique de ZnBr_2 .

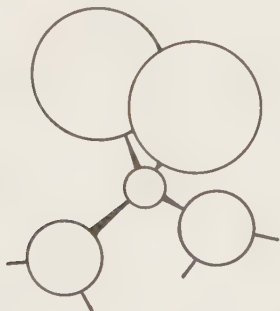
PEARSON (25) avait déjà observé que l'on pouvait rendre compte des fréquences de vibration de ZnBr_2 en utilisant un modèle ionique pour cette molécule.

Il est plus important d'expliquer l'écart entre les moments dipolaires de ZnBr_2 l'éther et $\text{ZnBr}_2 \cdot 2 \text{ éther}$ dû à la fixation d'une nouvelle molécule d'éther sur l'édifice ZnBr_2 , l'éther.

β. Structure de l'espèce $\text{ZnBr}_2 \cdot 2 \text{ éther}$.

Pour continuer ce calcul, nous avons ajusté la polarisabilité du brome, qui est la grandeur connue avec le moins de précision, de façon à retrouver le moment expérimental

de ZnBr_2 1 éther. On trouve $\alpha = 3,6 \text{ \AA}^3$ et le moment de l'assemblage ZnBr_2 est alors de 6,18 D. Pour trouver la structure de ZnBr_2 2 éther, nous allons composer vectoriellement 3 vecteurs coplanaires représentant les moments de ZnBr_2 et de l'éther et nous allons calculer l'angle des deux molécules d'éther qui redonne le moment expérimental de ZnBr_2 2 éther. On arrive à $\theta' = 106^\circ$ qui est l'angle du tétraèdre.



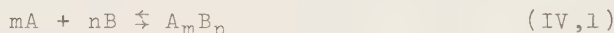
Les deux bromes et les deux éthers forment donc un tétraèdre dont le zinc est le centre.

Ce résultat est à rapprocher d'un travail d'OSWALD qui a montré dans ZnBr_2 anhydre à l'état solide que le zinc était au centre d'un tétraèdre de brome (26).

E T U D E D E S C O M P L E X E S

1. METHODE DE JOB DANS LE CAS D'UN SEUL COMPLEXE.

La méthode de JOB (27) est destinée à mettre en évidence la formation de complexes entre deux solutés. Soient A et B, deux corps en solution diluée qui réagissent l'un sur l'autre dans la réaction :



où m et n sont deux entiers.

On se place dans le cas où m et n ne peuvent prendre qu'un seul couple de valeurs dans le domaine de concentration étudié. Le but de la méthode est de déterminer $\frac{m}{n}$ sous forme du rapport de deux nombres rationnels petits.

Dans cette méthode, on repère les différentes espèces chimiques par une grandeur physique G qui leur est liée. Cette grandeur est supposée dépendre linéairement de la concentration de chacune des espèces :

$$G = G_0 + \sum_i \delta_i C_i$$

δ_i est l'incrément de la grandeur i, et C_i sa concentration. Dans certains cas, tous les δ_i sont nuls sauf un, ce qui simplifie beaucoup l'étude des équilibres. Mais ce cas n'est malheureusement pas réalisé ici.

Suivant les concentrations relatives de l'espèce A et de l'espèce B dans le mélange, nous allons observer la formation plus ou moins importante du complexe A_mB_n . Les

solutions seront préparées de telle manière que $C_A + C_B =$ constante.

Cx et $C(1 - x)$ désignent les concentrations totales en A et B avec x compris entre 0 et 1; soit Cz la concentration du complexe lorsque l'équilibre est atteint, les concentrations effectives sont alors les suivantes :

$mA + nB$	$\rightleftharpoons$	$L_{m,n}$	
$Cx \quad C(1 - x)$	$\rightleftharpoons$	0	à l'état initial
$C(x - mz) \quad C(1 - x - nz)$	$\rightleftharpoons$	Cz	à l'équilibre

Sans interaction entre les solutés, la grandeur observée prendrait la valeur $G' = G_0 + Cx\delta_A + C(1 - x)\delta_B$ en désignant par δ_A , δ_B et δ_{AmBn} la grandeur physique employée pour les espèces A, B et A_mB_n .

A l'équilibre, on observe en fait :

$$G = G_0 + C(x - mz)\delta_A + C(1 - x - nz)\delta_B + Cz\delta_{A_mB_n}$$

La différence entre les deux égalités précédentes donne :

$$z = \frac{G - G'}{C(\delta_{A_mB_n} - m\delta_A - n\delta_B)}$$

Dans cette expression, δ_A et δ_B sont constants et connus par une étude de solutés purs dans le solvant ; $\delta_{A_mB_n}$ est aussi constant.

La loi d'action de masse, appliquée à l'équilibre (IV,1), nous donne :

$$(x - mz)^m (1 - x - nz)^n = Kz$$

L'extremum de cette fonction $z = f(x)$ va nous permettre de définir la valeur de x que rend z maximum. On obtient :

$\frac{x_m}{1 - x_m} = \frac{m}{n}$. L'étude de l'extremum de la grandeur $G - G'$ nous donne cette valeur x_m puisque z et $G - G'$ sont deux grandeurs proportionnelles.

2. APPLICATION AUX COMPLEXES LiBr, ZnBr₂ DANS L'ETHER ANHYDRE.

La conductivité des solutions salines rend leur étude diélectrique peu praticable en basse et moyenne fréquences. Cependant, dans un solvant peu ionisant comme l'éther diéthylique anhydre, la conductivité est assez faible pour que des mesures soient possibles en solution diluée..

La constante diélectrique est la grandeur G mesurée. Nous avons vérifié que la constante diélectrique de chacun des sels en solution varie de façon linéaire dans un domaine de concentration inférieur à $\frac{1}{10}$ mole/litre. En solution diluée et en absence d'interactions entre les solutés, $\epsilon = \epsilon_0 + \sum \delta_i C_i$. Il faut cependant bien remarquer que dans l'étude de solutions concentrées, c'est la polarisation diélectrique qu'il faudrait choisir (7).

Soient ϵ_2 et ϵ_A les constantes diélectriques de l'éther et de la solution contenant le soluté A en concentration C_A .

$$\delta_A = \frac{\epsilon_A - \epsilon_2}{C_A} \text{ est l'incrément diélectrique du soluté A}$$

Les solutions étudiées contiennent du bromure de lithium en concentration C_x et du bromure de zinc en concentration $C(1 - x)$. Leur constante diélectrique expérimentale est $\epsilon(x)$ et la constante diélectrique $\epsilon'(x)$ correspondrait à l'additivité. $\Delta\epsilon$ est la constante diélectrique d'excès, soit $\epsilon(x) - \epsilon'(x)$.

a) Résultats expérimentaux à 15°C.

Nous avons étudié le système LiBr, ZnBr₂ pour deux concentrations $2,68.10^{-2}$ mole.litre⁻¹ et $5,4.10^{-2}$ mole.litre⁻¹.

Les résultats sont rassemblés dans les tableaux suivants :

Solution de concentration $2,68.10^{-2}$ mole.litre $^{-1}$

Indications en unités arbitraires					
x	$\epsilon(x)$	$\epsilon'(x)$	$\Delta\epsilon(x)$	$\Delta\epsilon(x).10^3$	
0	3217,2	3217,2	0	0	
0,20	3164,5	3161	+3,5	+3,32	
0,40	3112,5	3104,8	+7,7	+7,3	
0,50	3077,5	3076,7	+0,8	+0,758	
0,60	3015,7	3048,6	-32,9	-31,2	
0,66	2978	3029,8	-48,2	-45,7	
0,80	2958,2	2992,7	-34,5	-32,7	
0,90	2946,6	2964,2	-17,6	-16,7	
1	2936,1	2936,1	0	0	

Solution de concentration $5,4.10^{-2}$ mole.litre $^{-1}$

Indications en unités arbitraires					
x	$\epsilon(x)$	$\epsilon'(x)$	$\Delta\epsilon(x)$	$\Delta\epsilon(x).10^3$	
0	3520,2	3520,2	0	0	
0,20	3410,4	3403,3	+7,1	+6,1	
0,39	3298,5	3288,1	+10,4	+9,8	
0,50	3229	3227,9	+1,1	+1,04	
0,60	3098,8	3169,5	-70,7	-67	
0,66	3027	3130,5	-103,7	-98,5	
0,75	2992	3081,7	-89,7	-85	
0,80	2980,8	3052,5	-71,7	-68	
0,90	2956	2994	-38	-36	
1	2935,6	2935,6	0	0	

L'interprétation de ces résultats montre que LiBr et ZnBr₂ en solution dans l'éther forment des associations LiBr ZnBr₂ et LiBr 2 ZnBr₂ suivant les équilibres :



La constante $k_1 = \frac{[\text{LiZnBr}_3]}{[\text{LiBr}][\text{ZnBr}_2]}$ est égale à 3.10^5 et la

constante $k_2 = \frac{[\text{Li}_2\text{ZnBr}_4]}{[\text{LiZnBr}_3][\text{ZnBr}_2]}$ est égale à 9.10^3 litre.
mole⁻¹

Ces calculs ont été développés dans notre thèse de 3ème Cycle (28) et dans plusieurs publications (29)(30).

b. Résultats expérimentaux à d'autres températures.

Comme nous allons le voir, l'étude à 15°C nous permet d'accéder au moment dipolaire de ces différentes espèces moléculaires. Cependant, nous ignorons quel est le nombre de molécules d'éther solvantant ces différents édifices. Une étude, entreprise à plus basse température, avait pour but de répondre à cette question.

Les études ont été faites à -0,3°C et -18,2°C et les résultats sont présentés dans les deux tableaux suivants:

: Indications :					
: en unités arbitraires :					
x :	ε(x) :	ε'(x) :	Δε (x) :	Δε(x).10 ³ :	
0 :	3123 :	3123 :	0 :	0 :	
0,20 :	2974,5 :	2966 :	+18,5 :	+14,6 :	
0,33 :	2875 :	2861,4 :	+14 :	+11,1 :	
0,40 :	2830 :	2809 :	+21 :	+16,6 :	
0,50 :	2729,5 :	2730,5 :	- 1 :	- 0,8 :	
0,60 :	2542 :	2652 :	-109,5 :	-86,5 :	
0,66 :	2437 :	2599,7 :	-163 :	-129 :	
0,80 :	2387 :	2495 :	-108 :	-85,5 :	
0,90 :	2363 :	2416,5 :	-53,5 :	-42,3 :	
1 :	2338 :	2338 :	0 :	0 :	
:	:	:	:	:	

Solution de concentration 0,054 mole.litre⁻¹
Résultats à -0,3°C

La figure IV,1 traduit les résultats de ces études diélectriques à différentes températures et nous permettent de constater que la courbe expérimentale se rapproche de la ligne brisée A C D B quand la température diminue.

Les constantes d'équilibre k_1 et k_2 augmentent quand la température diminue.

3. DETERMINATION DES MOMENTS DIPOLAIRES DE CES DIFFERENTS COMPLEXES.

a. Etude du moment dipolaire de LiZnBr_3 .

Nous avons montré que si k_1 , k_2 et $\frac{k_1}{k_2}$ sont infiniment grands, la courbe expérimentale se confond avec les trois segments AC, CD et DB (30).

Au point C, nous aurions donc l'espèce LiZnBr_3 en concentration $\frac{C}{2}$ alors qu'au point de même abscisse du segment AB, nous avons le bromure de lithium en concentration $\frac{C}{2}$ et le bromure de zinc à la même concentration.

Ecrivons que la différence de polarisation entre ces deux points traduit l'apparition d'un complexe de moment dipolaire μ_{AB} .

Si N_A et N_B représentent le nombre de molécules de LiBr et ZnBr_2 par cm^3 , $\frac{N_A}{4} \lambda_A$ est la quantité de $(\text{LiBr})_4$ 3 éther de moment μ_A , $\frac{N_A}{4} (1 - \lambda_A)$ est la quantité d'espèce tétraéthérée de moment μ'_A .

$N_B \lambda_B$ représente le nombre de molécules ZnBr_2 1 éther de moment μ_B et $N_B (1 - \lambda_B)$ le nombre de molécules ZnBr_2 2 éther de moment μ'_B .

On appellera P la polarisation au point C et P' la polarisation qu'on aurait dû observer s'il y avait additivité.

Ces polarisations s'écrivent :

$$P' = \frac{4\pi}{9kT} \left\{ \frac{N_A}{8} [\lambda_A \mu_A^2 + (1 - \lambda_A) \mu_A'^2] + \frac{N_B}{2} [\lambda_B \mu_B^2 + (1 - \lambda_B) \mu_B'^2] \right. \\ \left. + [N_2 - 3\lambda_A \frac{N_A}{8} - 4(1 - \lambda_A) \frac{N_A}{8} - \lambda_B \frac{N_B}{2} - \frac{N_B}{2} (1 - \lambda_B)] \mu_2^2 \right\} \\ P = \frac{4\pi}{9kT} \left\{ \frac{N_A}{2} \mu_{AB}^2 + (N_2 - n \frac{N_A}{2}) \mu_2^2 \right\}$$

où n représente le nombre de molécules d'éther solvatant l'édifice LiZnBr_3 .

En remarquant que $\mu_A' = 0$, l'écart de polarisation s'écrit :

$$\frac{P - P'}{\frac{N_A}{2}} = \frac{4\pi}{9kT} \left\{ \mu_{AB}^2 - \lambda_B \mu_B^2 - (1 - \lambda_B) \mu_B'^2 - \frac{\lambda_A \mu_A^2}{4} + \mu_2^2 \left[-n + 3 - \lambda_B - \frac{\lambda_A}{4} \right] \right\}$$

(IV, 2)

Les valeurs obtenues pour le moment dipolaire de LiZnBr_3 sont rassemblées dans le tableau suivant :

$\theta^\circ\text{C}$	μ_{AB}^2	μ_{AB} pour $n = 0$
15°C	$82,38 + 2,09 n$	9,07
$-0,3^\circ\text{C}$	$79,25 + 2,12 n$	8,90
$-18,2^\circ\text{C}$	$79,69 + 2,16 n$	8,93

Ces résultats sembleraient prouver que le moment dipolaire de l'espèce LiBr , ZnBr_2 n'éther est une constante en fonction de la température. En fait, il faut bien remarquer que

l'augmentation du moment dipolaire, due à la fixation d'une molécule d'éther, est d'autant plus réduite que le moment est plus élevé. De plus, la tangente à l'origine n'est pas définie avec une très grande précision, même aux basses températures. Il est donc difficile de conclure.

b. Etude du moment dipolaire du complexe Li_2ZnBr_4 .

Si k_1 , k_2 et $\frac{k_1}{k_2}$ étaient infiniment grands, la formation du complexe Li_2ZnBr_4 serait représentée par la droite DB. Au point D, nous aurions donc l'espèce Li_2ZnBr_4 en concentration $\frac{C}{3}$ alors qu'au point de même abscisse de la droite AB, nous aurions LiBr en concentration $\frac{2C}{3}$ et ZnBr_2 en concentration $\frac{C}{3}$ avec les mêmes notations que dans l'étude de LiZnBr_3 .

$$P = \frac{4\pi}{9kT} \left\{ \frac{N_A}{6} \left[\lambda_A \mu_A^2 + (1 - \lambda_A) \mu_A'^2 \right] + \frac{N_B}{3} \left[\lambda_B \mu_B^2 + (1 - \lambda_B) \mu_B'^2 \right] \right. \\ \left. + \left[N_2 - \lambda_B \frac{N_B}{3} - 2(1 - \lambda_B) \frac{N_B}{3} - 3\lambda_A \frac{N_A}{6} - 4(1 - \lambda_A) \frac{N_A}{6} \right] \mu_2^2 \right\}$$

$$P' = \frac{4\pi}{9kT} \left\{ \frac{N_A}{3} \mu_{AB_2}^2 + \left[N_2 - n \frac{N_A}{3} \right] \mu_2^2 \right\}$$

L'écart de polarisation s'écrit alors :

$$P - P' = \frac{4\pi}{9kT} \frac{N_A}{3} \left\{ \frac{1}{2} \lambda_A \mu_A^2 + \lambda_B \mu_B^2 + (1 - \lambda_B) \mu_B'^2 - \mu_{AB_2}^2 + \right. \\ \left. \left[n - 4 + \frac{\lambda_A}{2} + \lambda_B \right] \mu_2^2 \right\} \quad (\text{IV}, 3)$$

et nous permet de calculer le moment μ_{AB_2} de l'espèce Li_2ZnBr_4 .

Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

$\theta^\circ\text{C}$	$\mu_{\text{AB}_2}^2$	μ_{AB_2}
		pour $n = 0$
15°C	21 + 2,09 n	4,58 D
- 0,3°C	20,6 + 2,12 n	4,53 D
-18,2°C	21,9 + 2,16 n	4,68 D

La tangente BD de la figure IV,1 est définie cette fois avec une bonne précision et la fixation d'une molécule d'éther sur l'édifice devrait se traduire par une augmentation du moment dipolaire voisine de 5 %. Ceci nous permet de conclure que le degré de solvation de l'édifice Li_2ZnBr_4 est indépendant de la température mais nous ne pouvons rien dire quant au nombre n de molécules de solvation.

4. ESTIMATION DES MOMENTS DIPOLAIRES D'AUTRES COMPLEXES

Li_2MBr_4 .

Nous avons étudié le moment dipolaire d'autres complexes AB_2 formés entre le bromure de lithium et un autre bromure métallique MBr_2 insoluble dans l'éther.

La méthode de JOB ne peut plus être conduite en faisant varier x de 0 à 1.

Nous avons préparé les complexes répondant aux formules Li_2MnBr_4 , Li_2CaBr_4 , Li_2CuBr_4 par cosolubilisation suivant la technique de MONNIER (31) (32). Un excès de bromure métallique anhydre est agité dans une solution étherée de LiBr. MONNIER a montré que, dans ce cas, le seul complexe formé est Li_2MBr_4 . L'étude est conduite en faisant varier x de $\frac{2}{3}$ à 1 pour déplacer totalement l'équilibre dans le sens de la formation de Li_2MBr_4 .

Connaissant l'incrément diélectrique $\frac{\Delta\epsilon}{\Delta C}$ et $\frac{\Delta n^2}{\Delta C}$ de l'espèce moléculaire, nous pouvons appliquer la relation III,1 reliant la variation relative de polarisation au moment dipolaire du soluté.

Ce calcul n'est qu'une première approximation puisqu'il est impossible et de tenir compte de l'éventuel état de solvation de MBr_2 et de calculer la différence $P - P'$ de la relation IV,3.

Nous avons voulu vérifier cette méthode en l'appliquant au système $LiBr - ZnBr_2$ qui a été correctement étudié au paragraphe 3 de ce chapitre. Là où le calcul complet avait donné $\mu_{AB_2} = 4,60$ D, nous trouvons par cette méthode $\mu = 4,9$ D.

a. Moment dipolaire de Li_2MnBr_4 .

Nous sommes partis d'une solution Li_2MnBr_4 dans l'éther, de concentration $0,0735$ mole.litre $^{-1}$ et d'une solution de bromure de lithium, de concentration $0,220$ mole.litre $^{-1}$.

Les résultats obtenus à $15^\circ C$ sont portés sur la figure IV,2 et nous permettent de trouver :

$$\frac{\Delta \epsilon}{\Delta C} = 3,48 \text{ mole}^{-1} \cdot \text{litre}$$

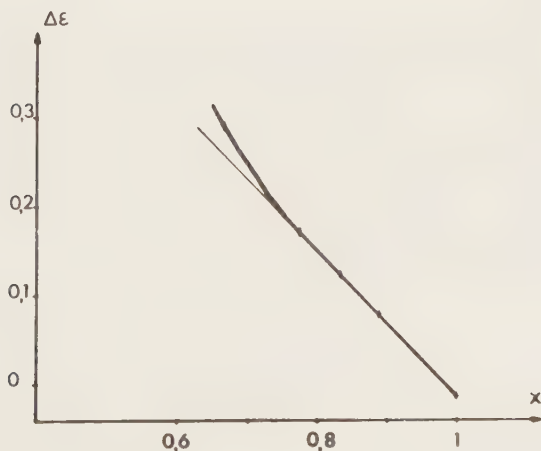


Figure IV,2

En prenant l'incrément d'indice expérimental $0,144 \text{ mole}^{-1} \cdot \text{litre}$ et en considérant que le volume molaire de cette espèce est très voisin de la somme des volumes molaires des constituants à l'état solide, on obtient :

$$\mu_{\text{Li}_2\text{MnBr}_4} = 4,9 \text{ D}$$

b. Etude de Li_2CdBr_4 .

Les expériences ont été effectuées à 15°C à partir d'une solution Li_2CdBr_4 , de concentration $7,16 \cdot 10^{-3} \text{ mole} \cdot \text{litre}^{-1}$ et d'une solution LiBr , de concentration $21,5 \cdot 10^{-3} \text{ mole} \cdot \text{litre}^{-1}$.

Les résultats proposés sur la figure IV,3 donnent un moment dipolaire de 6 D en prenant pour ces complexes une contribution d'indice égale à celle des complexes du zinc.

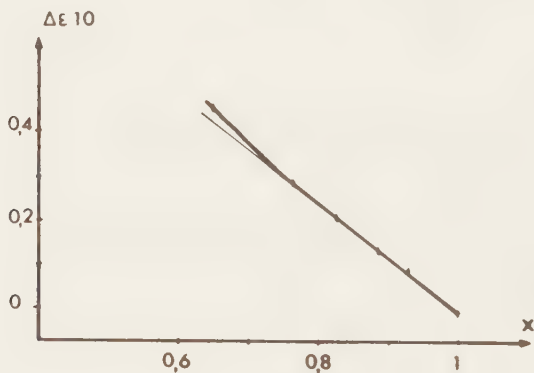


Figure IV,3

c. Etude de Li_2CuBr_4 .

Une étude identique aux précédentes a été entreprise sur les complexes Li_2CuBr_4 . On constate cette fois que les solutions sont beaucoup plus conductrices que les précédentes.

Nous avons cependant réussi à faire des mesures sur des solutions très diluées. Les résultats obtenus pour des concentrations en Li_2CuBr_4 et en LiBr de $1,4 \cdot 10^{-3}$ et $4,2 \cdot 10^{-3}$ mole.litre $^{-1}$ sont rapportés sur la figure suivante :

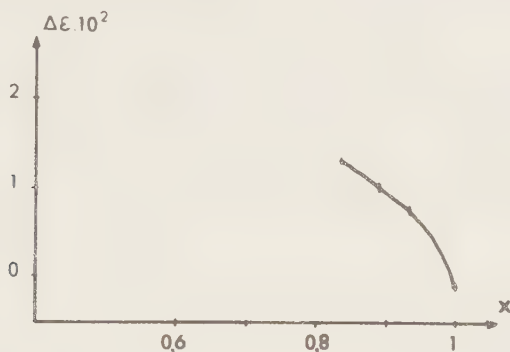


Figure IV, 4

Dans ce cas, il est difficile de conclure puisque la variation de constante diélectrique n'est plus linéaire en fonction de x pour les fortes valeurs de x .

Nous pouvons cependant admettre que ce complexe a un moment dipolaire très grand et sûrement supérieur à 10 D. Ceci explique la facilité qu'a ce complexe à se décomposer en ions qui augmentent la conductibilité de la solution.

Il est peut-être possible que d'autres complexes apparaissent.

d. Etude de Li_2CoBr_4 .

CoBr_2 est légèrement soluble dans l'éther.

La solubilisation de CoBr_2 dans les solutions éthérées de bromure de lithium fournit un mélange de complexes LiCoBr_3 et Li_2CoBr_4 (2). En ajustant les concentrations, il

est possible de préparer des solutions avec un rapport :
 $\frac{\text{LiBr}}{\text{CoBr}_2} = 1$.

Nous sommes partis d'une solution LiCoBr_3 , de concentration $1,85 \cdot 10^{-2}$ mole.litre⁻¹ et d'une solution de bromure de lithium, de concentration $3,7 \cdot 10^{-2}$ mole.litre⁻¹.

Les résultats portés sur la figure IV,5 nous permettent d'obtenir un incrément diélectrique de 3,8 mole⁻¹.litre et un moment dipolaire de 5,1 D.

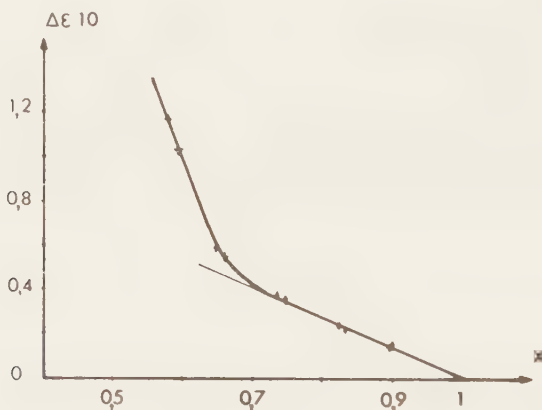


Figure IV,5

5. DISCUSSION ET CONCLUSION.

L'étude diélectrique des complexes LiZnBr_3 et Li_2ZnBr_4 , par la méthode de Job, permet de calculer les constantes d'équilibre k_1 et k_2 des réactions :



Ces constantes sont respectivement $3 \cdot 10^5$ et $9 \cdot 10^3$ mole⁻¹.litre. Elles augmentent quand la température diminue.

Le moment dipolaire de l'espèce LiZnBr_3 est de 9,07 D dans le cas où aucune molécule d'éther ne la solvate, le moment dipolaire de Li_2ZnBr_4 est de 4,58 D toujours dans l'hypothèse d'une solvatation nulle.

L'étude diélectrique de l'espèce Li_2ZnBr_4 indique que le degré de solvatation demeure constant lorsque la température varie.

L'étude de l'espèce LiZnBr_3 , à différentes températures, ne nous permet pas de tirer de conclusion. Ceci est dû au fort moment dipolaire de cette espèce et au manque de précision dans la détermination de la tangente à l'origine.

Une étude moins complète d'autres espèces $\text{Li}_2^{\text{M}}\text{Br}_4$ a donné les résultats suivants :

<i>Espèce</i>	:	μ_D
Li_2ZnBr_4	:	4,9
Li_2MnBr_4	:	4,9
Li_2CoBr_4	:	5,1
Li_2CdBr_4	:	6
	:	

Chapitre V

S T R U C T U R E D E S C O M P L E X E S

LiZnBr₃ et Li₂ZnBr₄

La connaissance du moment dipolaire des espèces LiZnBr₃ et Li₂ZnBr₄ permet de proposer une structure pour ces différents complexes.

1. Structure de Li₂ZnBr₄.

L'étude spectrophotométrique du complexe Li₂MnBr₄, effectuée par CHABANEL (2), montre que ce spectre est presque identique au spectre obtenu par COTTON et GOODGAME (33) pour (Et₄N)₂MnBr₄ à l'état solide et en solution. Or le spectre de (Et₄N)₂MnBr₄ a été interprété entièrement par la théorie du champ des ligandes ; on considère pour cela que (Et₄N)₂MnBr₄ comporte l'ion MnBr₄²⁻, tétraèdre régulier.

Le spectre visible de l'ion CoBr₄²⁻ a aussi été interprété pour un ion tétraédrique (34)(2).

MORRIS et SHORT (35) ont montré que les spectres Raman obtenus pour des solutions aqueuses de ZnBr₂ sont en accord avec une structure tétraédrique pour les ions (ZnBr₄)²⁻. Un travail précédent de DELWAULE, FRANCOIS et J. WIEMAN (36) a montré, toujours par effet Raman, que l'ion (CdBr₄)²⁻ avait aussi une structure tétraédrique.

Nous pouvons ainsi considérer que (ZnBr₄)²⁻ est un ion tétraédrique dans lequel la distance ZnBr est prise égale à 2,38 Å (19). Nous rassemblons sur la figure V,1 les structures éventuelles de ce complexe où les ions lithium occupent différents sites possibles, suivant qu'ils sont contigus à 1, 2 ou 3 ions Br⁻.

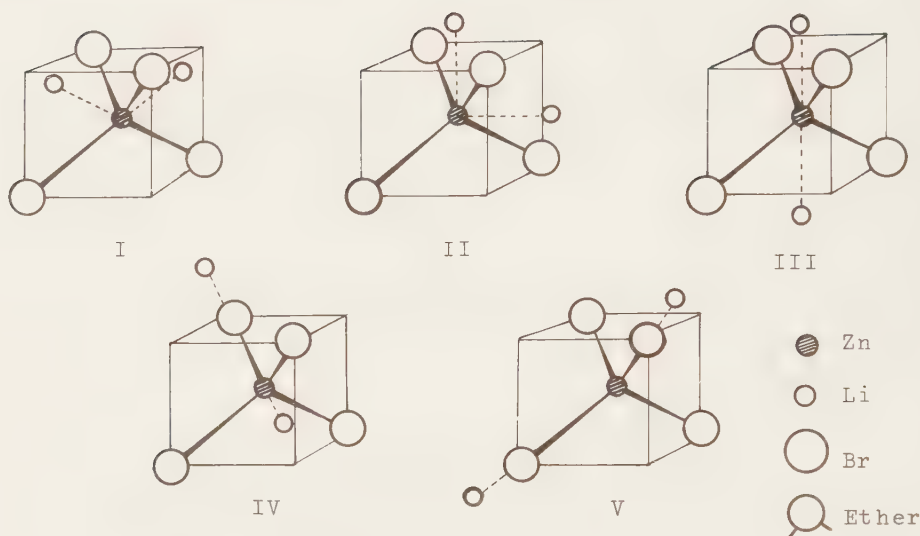


Figure V,1

Considérons la structure I où chaque atome de lithium est situé au centre d'une face de brome, c'est-à-dire sur la diagonale du cube, à une distance du zinc telle que la distance des bromes à ce lithium soit de $2,35 \text{ \AA}$. La distribution électrique de cette molécule est identique à deux charges négatives au centre M du cube et à deux charges positives situées sur chacun des ions lithium à une distance de $1,60 \text{ \AA}$ du zinc. L'angle des directions M-Li⁺ est égal à l'angle du tétraèdre.

Le moment diélectrique est alors égal à la somme des contributions respectives :

- des charges électriques
- des moments induits par le lithium sur les atomes polarisables de brome et de zinc
- des molécules d'éther solvatant les ions lithium.

En solvatant chacun des atomes de lithium par une seule molécule d'éther, on obtient pour la structure I un momen

de 4,6 D qui est en bon accord avec la valeur 5 D déterminée expérimentalement au chapitre IV lorsque $n = 2$.

La structure III donnerait un moment dipolaire nul pour des raisons de symétrie. Les structures II, IV et V correspondraient à des moments respectifs de 12,5 , 12,3 et 17,5 D en négligeant la polarisabilité du zinc.

On est ainsi conduit à considérer la structure I comme la plus probable et on peut remarquer également que c'est celle qui correspond au plus grand nombre d'ions Br^- au voisinage immédiat de chaque ion Li^+ . Il est difficile de justifier cette structure par un calcul énergétique étant donné que les liaisons ZnBr ne sont probablement pas entièrement ioniques.

La variation du moment dipolaire, observée lorsqu'on passe de Li_2ZnBr_4 à Li_2CdBr_4 , s'interprète par une augmentation du rayon de l'atome central.

2. STRUCTURE DE LiZnBr_3 .

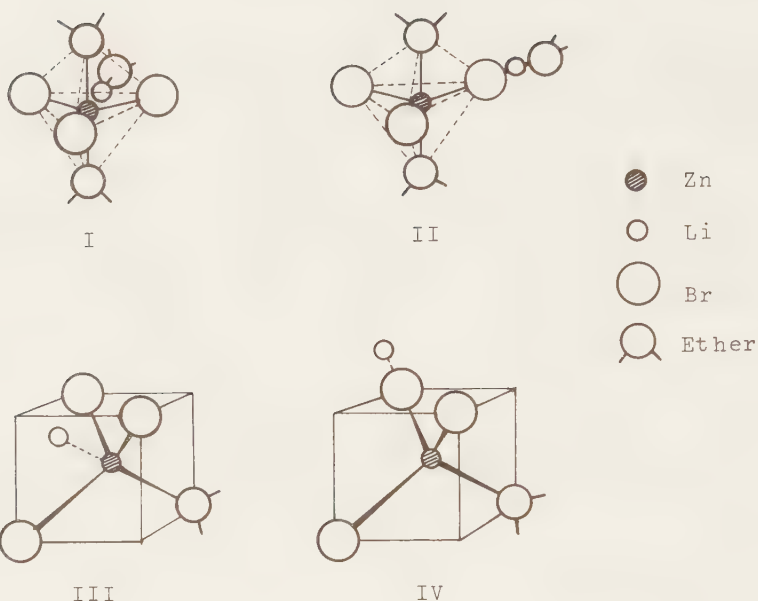
Une étude par spectroscopie Raman (35) sur des solutions aqueuses de ZnBr_2 a montré que l'ion $(\text{ZnBr}_3)^-$ est plan.

D'autres auteurs pensent, à la suite d'études spectroscopiques, que $(\text{MBr}_3)^-$ est tétraédrique ; le brome manquant serait alors remplacé par une molécule de solvant (37).

Les différentes structures possibles de la molécule LiZnBr_3 sont réunies sur la figure suivante.

Comme dans l'étude de Li_2ZnBr_4 , le moment de cette molécule sera la somme vectorielle

- du moment des charges
- des moments induits par l'ion Li^+ sur les différents atomes polarisables.
- du moment des molécules d'éther fixées.



La structure I donne un moment des charges de 11,3 D auquel il faudra retrancher les moments induits par Li^+ sur les bromes, le zinc et les deux molécules d'éther, soit 5 D. En ajoutant la contribution d'une molécule d'éther solvatant le Li^+ , on arrive à un moment résultant de 7,9 D. Cette valeur est à comparer à la valeur expérimentale 9,35 D obtenue pour un degré de solvatation de 3.

La structure II donnerait un moment dipolaire de 16,7 D.

La structure III entraînerait un certain caractère covalent de l'ensemble ZnBr_3 l'éther. Il nous est alors difficile de connaître exactement la répartition électrique à l'intérieur de cet ion. Pour résoudre cette question, nous supposerons d'abord $(\text{ZnBr}_3 \text{ l'éther})^-$ purement ionique, nous le supposerons ensuite purement covalent. Ce calcul donnera ainsi les valeurs extrêmes du moment dipolaire. Le moment réel étant compris naturellement entre ces deux limites.

Le calcul conduit pour le système ionique donne un moment dipolaire voisin de 1 D. Dans le cas d'un ion

(ZnBr_3 1 éther) covalent, on obtient un moment de 3 D dirigé dans le sens opposé au précédent, en faisant jouer à l'oxygène de l'éther un rôle identique au brome.

La structure III semble difficilement compatible avec un moment dipolaire supérieur à 3 D.

La structure IV aurait un moment dipolaire supérieur à 14 D.

Nous sommes donc conduit à confirmer la structure I pour LiZnBr_3 , en soulignant qu'il ne peut s'agir que d'un modèle approché, l'ion Li^+ devant vraisemblablement entraîner une distorsion de tout l'édifice tant des ions Br^- que des molécules d'éther fixées.

P A R T I E E X P E R I M E N T A L E

1. PREPARATION ET PURIFICATION.

Ether diéthylique.

L'éther utilisé doit être exempt d'eau et de peroxydes. Les traces d'eau font précipiter l'hydrate $\text{LiBr} \cdot \text{H}_2\text{O}$ et faussent les mesures diélectriques. Les peroxydes réagissent avec LiBr en donnant du brome libre.

L'éther technique est séché sur deux étages successifs de sodium. Il est alors distillé et stocké en boîte à gants, sur tamis moléculaire. Pour détruire les peroxydes restants, l'éther est passé sur une colonne d'oxyde d'aluminium neutre au moment de son utilisation ; il est alors filtré sur filtres plissés, séchés à l'étuve à 130°C . La constante diélectrique de l'éther ainsi préparé est parfaitement reproductible.

Les sels minéraux.

Les bromures métalliques utilisés sont des produits commerciaux. Avant de les utiliser, il y a lieu de prendre soin de les deshydrater car ils sont tous hygroscopiques. MnBr_2 , CoBr_2 , CdBr_2 sont obtenus anhydres en laissant séjourner le produit hydraté à l'étuve à 130°C pendant plusieurs jours.

CuBr_2 , trop fragile, doit être deshydraté sous vide à la température ordinaire.

LiBr et ZnBr_2 sont desséchés à l'étuve à 180°C .

2. DOSAGES.

Pour les dosages, on fait passer le sel en milieu aqueux et on évapore l'éther. On effectue alors un dosage chimique normal. Il est quelquefois plus précis d'évaporer l'éther et de peser le résidu ; cependant, il est assez délicat de se débarrasser totalement de l'éther et de ne pas hydrater le résidu.

Les ions Ag^+ et Br^- sont dosés par la méthode de VOLHARD (38)(39) ; les ions Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} et Cd^{2+} sont dosés par complexométrie avec le sel disodique de l'E.D.T.A.(40). Pour Co^{2+} et Cu^{2+} , les indicateurs sont respectivement la murexide et le P.A.N. ou 1-(2 pyridylazo) - 2 naphthol. Pour les autres ions, l'indicateur est le noir d'eriochrome T. Dans le dosage de Mn^{++} , une pointe de spatule d'acide ascorbique, ajouté préalablement au tampon, évite l'oxydation en MnO_2 .

3. MESURES DE CONSTANTES DIELECTRIQUES.

Toutes les mesures ont été effectuées grâce au dipolemètre DM.01 de la Société W.T.W, équipé d'une cellule DFL.2

La mesure de la constante diélectrique se ramène à la détermination de la capacité d'une cellule. Pour obtenir des mesures reproductibles, il faudra respecter quelques précautions :

- Remplacer la cellule de mesure toujours dans la même position
- Rincer la cellule à l'acétone pur afin d'éliminer les traces de sels qui pourraient se déposer sur les armatures. La rincer ensuite à l'éther plusieurs fois.
- Assurer une régulation thermique à $\pm \frac{1}{100}^\circ \text{C}$
- Limiter les échanges thermiques entre la cellule et la pièce
- Attendre l'équilibre thermique de la cellule avant de faire une mesure. Il faut

environ trois quarts d'heure pour obtenir l'équilibre de température au niveau de la cellule à -30°C .

En respectant ces précautions, nous estimons à $\pm 0,5$ unité de condensateur l'incertitude absolue sur une lecture, soit environ 5.10^{-4} unités de constante diélectrique.

L'étalonnage des cellules DFL.2 utilisées a été effectué à différentes températures en utilisant comme liquide de référence, le tétrachlorure de carbone, le toluène et l'éther diéthylique.

Il arrive qu'au remplissage, des bulles d'air restent prisonnières sur les armatures du condensateur et faussent alors la mesure. En frappant légèrement la cellule avec la paume de la main, on arrive à les éliminer.

Les mesures à températures supérieures à 20°C sont rendues délicates du fait de l'apparition de bulles de vapeur sur les parois du condensateur. Ce phénomène est d'autant plus important qu'on se rapproche du point d'ébullition de l'éther, soit $34,6^{\circ}\text{C}$. En fait, nous n'avons pas pu dépasser la température de 25°C .

4. MESURES D'INDICE.

Les mesures ont été effectuées grâce à l'interféromètre différentiel de ZEISS. La différence de chemin optique entre deux faisceaux traversant deux cellules identiques remplies de liquides d'indice très peu différent, se traduit par un déplacement de franges d'interférence. L'étanchéité des cellules de l'appareil est assurée par des plaquettes de latex pur ayant séjourné plusieurs jours dans l'éther.

L'étalonnage de l'appareil a été effectué en utilisant la raie verte $5461 \text{ \AA}$ d'une lampe à vapeur de mercure.

5. DETERMINATION DE MASSES VOLUMIQUES.

Les picnomètres à liquide comportant un rodage ne permettent pas de mesures précises sur l'éther. En effet, ce liquide suinte à travers les rodages.

Un picnomètre à capillaires a été utilisé. Des boules de dilatation permettent des mesures à basses températures. L'évaporation de l'éther est négligeable au cours d'une pesée.

C O N C L U S I O N

Le présent travail est consacré à l'étude, par voie diélectrique, de l'état de solutions d'halogénures métalliques dans l'éther et de leurs associations. Les espèces formées ont été décrites dans des travaux précédents de MONNIER, puis de CHABANEL.

Dans une première étude, nous avons pu montrer la sensibilité des méthodes diélectriques et la possibilité de les utiliser pour la détermination des constantes d'équilibre (28,29,30).

Dans ce travail, nous avons cherché à aller plus loin en exploitant quantitativement les variations de constante diélectrique de l'éther lors de la dissolution des espèces étudiées. Comme il s'agit d'un liquide notablement polaire, la théorie limite de CLAUSIUS-MOSSOTTI n'est plus valable et l'exploitation de nos résultats a été fondée sur une généralisation de la relation de ONSAGER dans le cas de mélanges, mise au point au laboratoire.

En premier lieu, nous avons vérifié la validité de cette relation par l'étude de solutions de tétrachlorure de carbone dans l'éther diéthylique, dont le comportement diélectrique s'interprète ainsi d'une manière satisfaisante.

Nous nous sommes fondé sur ce résultat pour interpréter le comportement, apparemment anormal, des solutions de LiBr dans l'éther, dont la constante diélectrique est inférieure à celle du solvant pur. Nous rendons compte de ce résultat en admettant que la solvatation des édifices $(\text{LiBr})_4$ présents dans la solution varie entre 3 et 4 suivant la température. L'étude permet de proposer une valeur de l'enthalpie de fixation d'une molécule d'éther.

Nous avons appliqué la même méthode dans le cas de solutions de ZnBr_2 . L'étude de la solvation comporte moins de précision du fait du moment élevé de l'édifice dissous, mais conduit à proposer un modèle dans lequel la solvation varie entre 1 et 2 molécules d'éther lorsque la température s'abaisse de 25°C à -15°C .

L'exploitation de ces résultats nous a conduit à distinguer le volume de l'éther fixé de celui de l'éther libre dans la solution, ce qui nous a entraîné à effectuer des mesures précises de densité. L'incrément de volume de l'éther libre apparaît ainsi comme sensiblement inférieur à celui du liquide et se rapproche de celui de l'éther solide.

Nous avons ensuite essayé d'utiliser cette même méthode pour l'étude des complexes d'halogénures en milieu éthéré, ce qui nous a conduit à déterminer les moments permanents des espèces suivantes : LiZnBr_3 (9 D) et Li_2ZnBr_4 (4,6 D).

Nous avons cherché à interpréter les valeurs de ces moments en examinant les différentes structures qu'il est possible d'imaginer et en tenant compte des résultats déjà acquis par d'autres techniques, principalement la spectrographie de vibration.

Nos mesures s'interprètent en supposant, pour les complexes Li_2MBr_4 , une structure tétraédrique de l'ion $(\text{MBr}_4)^{2-}$ avec les ions Li^+ au centre de deux des faces formées par les atomes de Brome, et en supposant une solvation par 1 molécule d'éther sur chacun de ces ions Li^+ .

En ce qui concerne LiZnBr_3 , nos mesures étayent une structure déjà proposée dans laquelle $(\text{ZnBr}_3)^-$ est plan avec une disposition symétrique des Br^- .

En conclusion, il semble que la méthode diélectrique que nous avons proposée, paraît très efficace pour l'étude de la structure des sels et de leur état de solvation en solution non ionique.

B I B L I O G R A P H I E

- (1) M. CHABANEL, J.Chim.Phys. 1965, 62, 678
- (2) M. CHABANEL, Thèse Nancy 1966
- (3) M. CHABANEL, J.Chim.Phys. 1966, 63, 1143
- (4) P.BONNET et J.BARRIOL, J.Chim.Phys. 1967, 64, 1050
- (5) Chapitre III du présent travail
- (6) W. BILTZ, W.FISCHER und E.WUNNENBERG
Z.Physik Chem.(A) 1930, 151, 13
- (7) J. BARRIOL et A. WEISBECKER, C.R. 1964, 259, 2831
- (8) J. BARRIOL et A. WEISBECKER, C.R. 1964, 259, 4643
- (9) J. BARRIOL et A. WEISBECKER, J.Chim.Phys. 1965, 62, 623
- (10) A. WEISBECKER, J.Chim.Phys. 1965, 62, 1170
- (11) J. BARRIOL, Les Moments Dipolaires, Gauthier-Villars
1957
- (12) Handbook of Chemistry and physics
Chemical rubber publishing Co.
- (13) J.B. HASTED, RITSON and C.H. COLLIE
J.Chem.Physics 1948, 16, 1
- (14) E. GLUECKAUF, Trans.Farad.Soc. 1964, 60, 1637
- (15) ROWLEY and OLSON, J.Amer.Chem.Soc. 1939, 61, 1949
- (16) RAYNAUD, Bull.Soc.Chim. 1926, 39, 195
- (17) H.H. ROWLEY and B. ANDERSON, J.Amer.Chem.Soc. 1941, 63,
1908
- (18) P.A. AKISHIM and V.P.SPIRIDONOV
Kristallografiya 1957, 2, 475
- (19) C.H. Mac GILLAVRY and J.M. BIJVOET, Z.Krist.1936, 4, 249
- (20) H. KOYAMA and Y. SAITO
Bull.Chem.Soc. Japan 1954, 27, 112

- (21) C.W. BUNN, Proc.Phys.Soc. 1935, 47, 835
- (22) A. EUCKEN et E. WICKE
Gundriss der physikalischen Chemie
(Akademisches Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1959) 525
- (23) J.R. TESSMAN, A.H. KAHN et W. SHOCKLEY
Phys.Rev., 1953, 92, 890
- (24) W. KLEMPERER, W.G. NORRIS, A. BUCHLER and A.G. EMSLIE
J.Chem.Phys. 1960, 33, 1534
- (25) R.G. PEARSON, J.Chem.Phys. 1959, 30, 1537
- (26) H.R. OSWALD, Helv. Chim.Acta 1960, 43, 77
- (27) P. JOB, Ann.Chim.Phys. 1928, 9, 113
- (28) P. BONNET, Thèse 3ème Cycle, NANCY 1963
- (29) P. BONNET et M. CHABANEL, C.R. 1963, 257, 1280
- (30) M. CHABANEL et P. BONNET,
J.Chim.Phys. 1964, 61, 1179
- (31) G. MONNIER, Thèses NANCY 1957
- (32) J. AUBRY et G. MONNIER, C.R. 1954, 238, 2534
- (33) F.A. COTTON, D.M.L. GOODGAME et M. GOODGAME
J.Amer.Chem.Soc. 1962, 84, 167
- (34) F.A. COTTON, D.M.L. GOODGAME et M. GOODGAME
J.Amer.Chem.Soc. 1961, 83, 4690
- (35) D.F.C. MORRIS, E.L. SHORT and D.N. WATERS
J.Inorg.nucl.Chem. 1963, 25, 975
- (36) M.L. DELWAULE, F. FRANCOIS et J. WIEMAN
C.R. 1939, 208, 1818
- (37) D.A. FINE, J.Amer.Chem.Soc. 1962, 84, 1139
- (38) G. CHARLOT et D. BEZIER, Analyse quantitative minérale
(Masson) 1955
- (39) C.L. WILSON et D.W. WILSON
Comprehensive analytical Chemistry, 1B (Elsevier)
1960
- (40) P. BOURRET, Manuel de Complexométrie
Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques.

T A B L E D E S M A T I E R E S

INTRODUCTION.....	1
-------------------	---

Chapitre I.

<i>Etude des masses volumiques de solutions salines dans l'éther.....</i>	3
---	---

1. Résultats expérimentaux
2. Exploitation des résultats
 - a. Solutions de LiBr
 - b. Solutions de ZnBr_2
3. Résultats obtenus.

Chapitre II.

<i>Principe de l'étude diélectrique.....</i>	9
--	---

1. Relation de base
2. Utilisation de cette relation
3. Conduite d'une mesure
4. Vérification expérimentale de la relation (II,5)

Chapitre III.

Etude des phénomènes de solvation.

1. Etude des solutions de bromure de lithium dans l'éther.....	15
a. Résultats expérimentaux	
b. Interprétation des résultats	
c. Etude de la solvation	
d. Equilibre de solvation	
e. Discussion des résultats	
2. Etude des solutions de ZnBr_2 dans l'éther	22
a. Résultats expérimentaux	
b. Interprétation des résultats	
c. Détermination de la structure de ces espèces moléculaires	
α . Structure de l'espèce moléculaire ZnBr_2 l'éther	
β . Structure de l'espèce ZnBr_2 2 éther	

Chapitre IV.

<i>Etude des complexes</i>	31
1. Méthode de JOB	
2. Application aux complexes $\text{LiBr}, \text{ZnBr}_2$ dans l'éther anhydre	33
a. Résultats expérimentaux à 15°C Valeur des constantes d'équilibre k_1 et k_2	
b. Résultats expérimentaux à d'autres tempé- ratures.	
3. Détermination des moments dipolaires de ces différents complexes	37
a. Moment de LiZnBr_3	
b. Moment de Li_2ZnBr_4	
4. Estimation des moments dipolaires d'autres complexes Li_2MBr_4	40
a. Moment de Li_2MnBr_4	
b. Moment de Li_2CdBr_4	
c. Etude de Li_2CuBr_4	
d. Etude de Li_2CoBr_4	
5. Discussion et conclusion	44
<u>PARTIE EXPERIMENTALE</u>	47
1. Préparation et purification	
2. Dosages	
3. Mesures de constantes diélectriques	
4. Mesures d'indice	
5. Détermination de masses volumiques	
<i>CONCLUSION</i>	57
<i>BIBLIOGRAPHIE</i>	59

Nom de l'Etudiant : BONNET Pierre

Nature de la Thèse : Doctorat d'Etat ès Sciences Physiques

Vu, Approuve

et Permis d'imprimer

Nancy, le 6 Novembre 1967

LE DOYEN

J. AUBRY

— Deuxième Thèse —

INTERACTIONS DE DEUX CHROMOPHORES IDENTIQUES
A L'INTERIEUR D'UNE MEME MOLECULE

Cet exemplaire est imprimé
à des fins particulières et ne
peut en aucun cas être vendu.

Achevé d'imprimer le 15 Novembre 1967
à l'atelier de Documentation Universitaire
3, Rue Sellier, 3 NANCY

Dépot légal N° 354 E.N.S.I.C. Editeur
4ème trimestre 1967

